

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Januar 2001 (11.01.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/02492 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation: **C09B 51/00**,  
1/28, 1/30, 69/00, A61K 7/13

Urdenbacher Allee 57, D-40593 Düsseldorf (DE).  
**WOLFRAM, Leszek, J.** [US/US]; 666 Westover Road,  
Stamford, CT 06902 (US).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06159

(22) Internationales Anmeldedatum:  
1. Juli 2000 (01.07.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 30 927.2 6. Juli 1999 (06.07.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF  
AKTIEN** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düssel-  
dorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HOLLENBERG,**  
**Detlef** [DE/DE]; Fliederweg 31, D-40699 Erkrath (DE).  
**HÖFFKES, Horst** [US/US]; Carlo-Schmid-Strasse 113,  
D-40595 Düsseldorf (US). **FOITZIK, Joachim-Kurt**  
[DE/DE]; Auf der Letteilung 8, D-64342 Seeheim-Jugen-  
heim (DE). **ROSE, David** [GB/DE]; Am Eichelkamp 223,  
D-40723 Hilden (DE). **NAUMANN, Frank** [DE/DE];

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CR, CU, CZ, DM, EE,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SD, SG, SI, SK, SL,  
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-  
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL DYES AND COLORANTS

(54) Bezeichnung: NEUE FARBSTOFFE UND FÄRBEMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to hybrid dyes of structure (I), X - S - Y, wherein X represents a group that is derived from a direct-dyeing dye, Y represents a group that is derived from a coupler or developer-type oxidation dye pre-product, a derivative of indol or indoline as a precursor of the melanin or a direct-dyeing dye, and S represents a direct bond or a spacer group, on the condition that S does not represent an alkylene, mono- or poly-hydroxyalkylene group if Y is derived from a direct-dyeing dye. Said hybrid dyes are excellently suited to dyeing fibers containing keratin, especially human hair. The use of colorants with these dyes avoids or significantly minimizes a number of problems that occur with the use of complex dye mixtures.

(57) Zusammenfassung: Hybridfarbstoffe der Struktur (I), X - S - Y, in der X steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von einem direktziehenden Farbstoff, Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp, einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins oder einem direktziehenden Farbstoff, und S steht für eine direkte Bindung oder eine Spacer-Gruppe mit der Maßgabe, daß S nicht für eine Alkylen-, Mono- oder Poly-hydroxyalkylen-gruppe steht, wenn Y von einem direktziehenden Farbstoff abgeleitet ist, eignen sich hervorragend zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare. Durch Verwendung von Färbemitteln mit diesen Farbstoffen lassen sich eine Reihe von Problemen, die bei Verwendung komplexer Farbstoffmischungen auftreten, umgehen oder deutlich minimieren.

WO 01/02492 A1

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**  
**(USPTO)**

---

### **„Neue Farbstoffe und Färbemittel“**

Die Erfindung betrifft neue Farbstoffe und Farbstoffvorprodukte, die insbesondere zum Färben von Keratinfasern geeignet sind, die Verwendung dieser Farbstoffe und Farbstoffvorprodukte sowie diese Farbstoffe und/oder Farbstoffvorprodukte enthaltende Färbemittel.

Im Rahmen der Produkte, die zur kosmetischen Behandlung des menschlichen Körpers bereitgestellt werden, spielen Mittel zur Veränderung oder Nuancierung der Farbe des Kopfhaares eine herausragende Rolle. Sieht man von den Blondiermitteln, die eine oxidative Aufhellung der Haare durch Abbau der natürlichen Haarfarbstoffe bewirken, ab, so sind im Bereich der Haarfärbung im wesentlichen drei Typen von Haarfärbemitteln von Bedeutung:

Für dauerhafte, intensive Färbungen mit entsprechenden Echtheitseigenschaften werden sogenannte Oxidationsfärbemittel verwendet. Solche Färbemittel enthalten üblicherweise Oxidationsfarbstoffvorprodukte, sogenannte Entwicklerkomponenten und Kupplerkomponenten. Die Entwicklerkomponenten bilden unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln oder von Luftsauerstoff untereinander oder unter Kupplung mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten die eigentlichen Farbstoffe aus.

Für temporäre Färbungen werden üblicherweise Färbe- oder Tönungsmittel verwendet, die als färbende Komponente sogenannte Direktzieher enthalten. Hierbei handelt es sich um Farbstoffmoleküle, die direkt auf das Haar aufziehen und keinen oxidativen Prozeß zur Ausbildung der Farbe mehr benötigen. Zu diesen Farbstoffen gehört beispielsweise das bereits aus dem Altertum zur Färbung von Körper und Haaren bekannte Henna.

Weiterhin hat in jüngster Zeit ein neuartiges Färbeverfahren große Beachtung gefunden. Bei diesem Verfahren werden Vorstufen des natürlichen Haarfarbstoffes Melanin, insbe-

sondere Derivate des Indols oder Indolins, auf das Haar aufgebracht und bilden im Rahmen oxidativer Prozesse im Haar praktisch naturidentische Farbstoffe aus. Ein solches Verfahren mit 5,6-Dihydroxyindolinen als Farbstoffvorprodukte wurde in der EP-B1-530 229 beschrieben. Bei, insbesondere mehrfacher, Anwendung von Mitteln mit 5,6-Dihydroxyindolin ist es möglich, Personen mit ergrauten Haaren die natürliche Haarfarbe wiederzugeben. Die Ausfärbung kann dabei mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel erfolgen, so daß auf keine weiteren Oxidationsmittel zurückgegriffen werden muß.

Zwar ist es prinzipiell möglich, Färbemittel mit lediglich einem Farbstoff oder einer Farbstoffvorstufe zu formulieren. Mit Ausnahme weniger Produkte, die z. B. Vorläufer des Melanins enthalten, haben solche Färbemittel in der Praxis aber nur geringe Bedeutung erlangt.

Kommerzielle Haarfärbeprodukte enthalten vielmehr üblicherweise eine Mischung von etwa 3 bis 8 unterschiedlichen Farbstoffen und/oder Farbstoffvorprodukten. Die einzelnen Farbstoffe weisen aber in der Regel unterschiedliche Aufziehvermögen, Licht-, Schweiß-, Reib- und Waschechtheiten auf, die zudem noch stark von den strukturellen Eigenschaften und dem Pflegezustand des Haares abhängig sein können. Diese Unterschiede sind vor allem dann ausgeprägt, wenn, wie für viele Nuancen bisher unverzichtbar, direktziehende Farbstoffe zur Einstellung der Nuance in Oxidationsfärbemitteln eingesetzt werden.

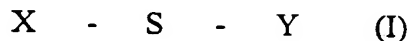
Es bedarf daher bei der Entwicklung neuer Haarfärbemittel häufig umfangreicher Versuche, nicht nur um bestimmte Nuancen zu erzielen, sondern vor allem um sicherzustellen, daß die Färbung über den gewünschten Zeitraum sowohl in der Nuance als auch in der Intensität stabil ist.

Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß viele der oben genannten Probleme ganz oder zumindest teilweise vermieden werden können, wenn Substanzen eingesetzt werden, die sowohl über die Eigenschaften eines direktziehenden Farbstoffes

als auch über die Eigenschaften eines Oxidationsfarbstoffvorproduktes, eines Vorläufers des Melanins oder eines weiteren direktziehenden Farbstoffes verfügen. Insbesondere hat sich gezeigt, daß die Farbstoffe über ein sehr gutes, mit bekannten Haarfarbstoffen bzw. Haarfarbstoffvorprodukten vergleichbares Aufziehvermögen auf das Haar verfügen und zu brillanten, intensiven Haarfärbungen führen. Aufgrund der molekularen Verknüpfung läßt sich so das Problem unterschiedlicher Echtheitseigenschaften der beiden Farbstoffe bzw. Farbstoffvorprodukte in vielen Fällen weitgehend überwinden.

Solche Substanzen, die im weiteren als „Hybridfarbstoffe“ bezeichnet werden, sind neu.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Hybridfarbstoffe, insbesondere zum Färben keratinischer Fasern, der Struktur (I),



in der

X steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von einem direktziehenden Farbstoff,

Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von

- einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp,
- einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins oder
- einem direktziehenden Farbstoff, und

S steht für eine direkte Bindung oder eine Spacer-Gruppe mit der Maßgabe, daß S nicht für eine Alkylen-, Mono- oder Polyhydroxyalkylengruppe steht, wenn Y von einem direktziehenden Farbstoff abgeleitet ist.

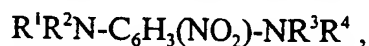
Aus den deutschen Offenlegungsschriften 15 69 819 und 15 69 820 sind direktziehende Nitrofarbstoffe bekannt, die sich formal aus 2 aromatischen Systemen zusammensetzen, die über eine Alkylen- oder Hydroxyalkylen-Brücke verknüpft sind. Diese Farbstoffe weisen gegenüber den beiden Ausgangsverbindungen deutlich veränderte Färbereigenschaften auf, die im wesentlichen in der größeren Molmasse begründet sind. Ein Hinweis auf die Lehre der vorliegenden Erfindung kann diesen Druckschriften allerdings nicht entnommen werden.

Die Verbindungen gemäß Struktur (I) sind mit üblichen Syntheseverfahren der organischen Chemie zugänglich. In diesem Zusammenhang wird ausdrücklich auf die unten genannten Synthesebeispiele verwiesen.

Wie bereits oben ausgeführt, bilden die Strukturprinzipien bekannter Farbstoffklassen die Basis für die neu entwickelten Hybridfarbstoffe.

Die Gruppe X leitet sich von Verbindungen ab, die der Klasse der direktziehenden Farbstoffe zugeordnet werden. Bevorzugte Klassen von direktziehenden Farbstoffen, von denen sich die Gruppe X ableitet, sind:

- 2-Nitro-1,4-diaminobenzol und seine Derivate der allgemeinen Formel



in der die Gruppen  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander insbesondere stehen für Wasserstoff, eine  $C_{1-4}$ -Alkylgruppe, eine  $C_{1-4}$ -Hydroxyalkylgruppe, eine  $C_{2-4}$ -Dihydroxyalkylgruppe, eine  $C_{1-4}$ -Aminoalkylgruppe, eine, gegebenenfalls substituierte, Phenylgruppe oder eine  $C_{3-8}$ -Cycloalkylgruppe.

Besonders bevorzugte Vertreter dieser Farbstoffklasse sind die unter den INCI-Bezeichnungen bekannten Verbindungen HC Red No.3, HC Blue No.2, HC Blue No.12 und HC Violet No.1 sowie 1,4-Bis-(2'-hydroxyethyl)amino-2-nitrobenzol und 4-Amino-2-nitro-diphenylamin-2'-carbonsäure und weiterhin das 2-Nitro-1,4-Diaminobenzol.

- Derivate des 4-Nitro-2-aminophenols

Besonders bevorzugte Vertreter sind Pikraminsäure und ihre Salze, insbesondere das Natriumsalz, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol und 2-Chlor-6-ethylamino-4-nitrophenol.

- Derivate des 2-Amino-5-nitrophenols

Ein besonders bevorzugter Vertreter ist die unter der INCI-Bezeichnung HC Violet No.4 bekannte Verbindung.

- Derivate des 2-Nitro-4-aminophenols

Besonders bevorzugte Vertreter sind die unter der INCI-Bezeichnung HC Red BN



bekannte Verbindung sowie 4-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-nitrophenol.

- Derivate des 2-Nitro-anilins

Besonders bevorzugte Vertreter sind die unter den INCI-Bezeichnungen HC Yellow No.2 und HC Yellow No.6 bekannten Verbindungen sowie 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und N-Hydroxyethyl-2-nitro-4-methylanilin und weiterhin das 2,4-Dinitro-anilin.

- Derivate des Chinoxalins

Ein besonders bevorzugter Vertreter ist das 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin.

- Derivate des Anthrachinons

Besonders bevorzugte Vertreter sind die unter den INCI-Bezeichnungen Disperse Blue 3, Disperse Violet 1 und Disperse Violet 4 (CI 61105) bekannten Verbindungen und weiterhin das 1-Amino-anthrachinon und die 1,4-Diaminoanthrachinon-3-sulfonsäure.

- Derivate des Naphthochinons

Ein besonders bevorzugter Vertreter ist die unter der INCI-Bezeichnung Basic Blue 99

bekannte Verbindung.

- Azofarbstoffe

Besonders bevorzugte Vertreter sind die unter den INCI-Bezeichnungen Basic Yellow 57 (CI 12719), Disperse Orange 3 (CI 11005), Basic Red 76 (CI 12245), Disperse Black 9, Basic Brown 16 (CI 12250) und Basic Brown 17 (CI 12251) bekannten Verbindungen.

Bezüglich weiterer Direktzieher, von denen sich die Gruppe X ableiten kann, wird weiterhin ausdrücklich auf die bekannten Monographien, wie z. B. Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch. Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim. Bezug genommen.

Selbstverständlich können sich die Gruppen X auch von in der Natur vorkommenden direktziehenden Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzem Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel ableiten.

Die Gruppe Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von

- einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp,
- einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins oder
- einem direktziehenden Farbstoff.

Gemäß einer ersten, bevorzugten, Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich die Gruppe Y ab von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp.

Bevorzugte Klassen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Kupplertyp, von denen sich die Gruppe Y ableiten kann, sind

- 3-Aminophenol und dessen Derivate

Bevorzugte Vertreter sind 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxy-ethanol, 3-Amino-6-methoxy-2-methylaminophenol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Tri-fluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-Dimethylamino-phenol, 3-Diethylamino-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methyl-amino)-benzol, 3-Ethylamino-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol.

- 2-Aminophenol und dessen Derivate

- 1,3-Diaminobenzol und dessen Derivate

Bevorzugte Vertreter sind 2,4-Diamino-phenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diamino-phenoxy)-propan. 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan. 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol, 1-

Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol, 1,2-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-benzol und 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-benzol.

- 1,2-Diaminobenzol und dessen Derivate

Bevorzugte Vertreter sind 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol.

- Di- und Trihydroxybenzole und deren Derivate

Bevorzugte Vertreter sind Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol sowie weiterhin Resorcindimethylether.

- Pyridinderivate

Bevorzugte Vertreter sind 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin.

- Naphthalinderivate

Bevorzugte Vertreter sind 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin sowie weiterhin 1-Aminonaphthalin.

- Morpholinderivate

Bevorzugte Vertreter sind 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin.

- Chinoxalinderivate

Ein bevorzugter Vertreter ist 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin.

- Pyrazolderivate

Ein bevorzugter Vertreter ist 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on.

- Indolderivate

Bevorzugte Vertreter sind 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol.

- Methylendioxybenzolderivate

Bevorzugte Vertreter sind 3,4-Methylendioxyphenol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol.

- Heterocyclische Verbindungen, wie sie in den Offenlegungsschriften WO 97/35550, WO 97/35552, WO 97/35553, WO 98/08485 und WO 98/08486, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird, offenbart sind.

Bezüglich weiterer Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp, von denen sich die Gruppe Y ableiten kann, wird weiterhin ausdrücklich auf die bekannten Monographien, z. B. Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 8 (Seiten 264-267), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Gemäß einer zweiten, ebenfalls bevorzugten, Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich die Gruppe Y ab von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp.

Bevorzugte Klassen von Oxidationsfarbstoffvorprodukten vom Entwicklertyp, von denen sich die Gruppe Y ableiten kann, sind

- 1,4-Diaminobenzol und dessen Derivate

Bevorzugte Vertreter sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1,3-Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan und 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan sowie entsprechende Verbindungen mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Chlor und Fluor, am Benzolring.

- 1,2-Diaminobenzol und dessen Derivate
- 4-Aminophenol und dessen Derivate

Bevorzugte Vertreter sind p-Aminophenol, 2-Chlor-4-aminophenol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-amino-

phenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol.

- 2-Aminophenol und dessen Derivate

Ein bevorzugter Vertreter ist o-Aminophenol.

- Diaminopyridinderivate
- heterocyclische Hydrazone
- 4-Aminopyrazolderivate

Bevorzugte Vertreter sind 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5 sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol.

- Pyrimidin-Derivate

Bevorzugte Vertreter sind 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin und 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin.

Bezüglich weiterer Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp, von denen sich die Gruppe Y ableiten kann, wird weiterhin ausdrücklich auf die bekannten Monographien,

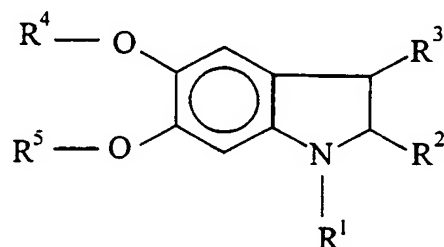
z. B. Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 8 (Seiten 264-267), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Gemäß einer dritten, bevorzugten, Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich die Gruppe Y ab von einem Vorläufer des Melanins, ausgewählt aus den Derivaten des Indols und Indolins. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter „Vorläufer des Melanins“ solche Derivate des Indol und des Indolins verstanden, die im Rahmen eines oxidativen Prozesses in der Lage sind, Melaninfarbstoffe oder entsprechende Melaninfarbstoff-Derivate auszubilden.

Erfindungsgemäß bevorzugt leiten sich die Gruppen Y im Rahmen dieser Ausführungsform von Indolen und Indolinen ab, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Indole und Indoline mit zwei dieser Gruppen, insbesondere zwei Hydroxygruppen, von denen eine oder beide verethert oder verestert sein können, sind besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Gruppen Y leiten sich von Derivaten des Indolins, wie dem 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 5-Aminoindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin ab.

Ganz besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIa),



(IIa)

in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe, eine C1-C4-Hydroxyalkylgruppe oder eine C3-C6-Cycloalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe,

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO- $R^6$ , in der

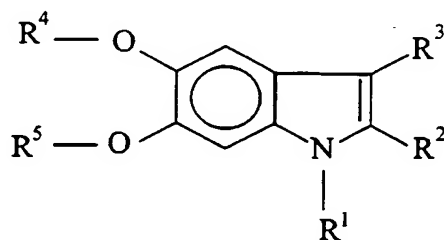
$R^6$  steht für eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe. und

$R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindolin, ist ganz besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Indole, von denen sich die Gruppe Y ableitet, sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIb),



(IIb)

in der unabhängig voneinander

$R^1$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe, eine C1-C4-Hydroxyalkylgruppe oder eine C3-C6-Cycloalkylgruppe,

$R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,

$R^3$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CH_2-NR^7R^8$ , in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe.

$R^4$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-CO-R^6$ , in der

$R^6$  steht für eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, und

R<sup>5</sup> steht für eine der unter R<sup>4</sup> genannten Gruppen.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind das 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindol, ist ganz besonders bevorzugt.

Gemäß einer vierten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung leitet sich die Gruppe Y ab von einem direktziehenden Farbstoff. Geeignete und bevorzugte Gruppen Y leiten sich prinzipiell von den gleichen Verbindungen ab, die oben ausführlich unter der Definition der Gruppe X aufgeführt sind.

Wenngleich erfindungsgemäß innerhalb der definierten Gruppe der Hybridfarbstoffe der Struktur (I) solche Verbindungen nicht ausgeschlossen werden sollen, bei denen die Gruppen X und Y identisch sind, so weisen die Verbindungen gemäß dieser Ausführungsform üblicherweise unterschiedliche Gruppen X und Y auf. Insbesondere unterscheiden sich die Gruppen X und Y hinsichtlich ihres Lichtabsorptionsvermögens dahingehend, daß sich die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der beiden Gruppen um mindestens 30 nm, bevorzugt um mindestens 50 nm und besonders bevorzugt um mindestens 80 nm, unterscheiden.

Gemäß einer ersten Ausführungsform der Erfindung steht die Gruppe S in der Strukturformel (I) für eine direkte Bindung.

In diesen Fällen wird in den meisten Fällen eine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronensysteme der Gruppen X und Y auftreten, so daß in der Regel das Lichtabsorptionsverhalten des Hybridfarbstoffes sich von dem der Gruppen X und Y deutlich unterscheidet. Dadurch wird auf dem Haar ein signifikant veränderter Farbton erzielt im Vergleich zu Ausfärbungen, die mit einer Mischung entsprechender Farbstoffe durchgeführt werden, die den Gruppen X und Y entsprechen.



Ein Kerngedanke der vorliegenden Erfindung ist jedoch, die bei der Verwendung komplexer Farbstoffmischungen in vielen Bereichen, z. B. hinsichtlich Aufziehvermögen und Waschechtheit, auftretenden Probleme zu beheben, ohne den Farbton und die Nuance zu verändern.

Es ist daher in der Regel erfindungsgemäß bevorzugt, daß S für eine Spacer-Gruppe steht, über die keine Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronensysteme der Gruppen X und Y stattfindet. Bevorzugt enthält daher S mindestens ein Kohlenstoffatom mit  $sp^3$ -Hybridisierung auf der direkten Verbindungslinie zwischen den Gruppen X und Y.

Bevorzugte Spacergruppen S sind

- Alkylengruppen der allgemeinen Formel  $-C_nH_{2n}-$ , insbesondere  $-(CH_2)_n-$ , in denen n für eine ganze Zahl, insbesondere eine Zahl von 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 4, steht.

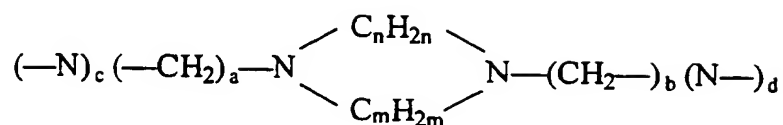
Erfindungsgemäß bevorzugte Alkylengruppen sind die Methylen-, 1,2-Ethylen- und 1,3-Propylen-Gruppe,

- Cycloaliphatische Gruppen wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl- und Cycloheptylgruppen,
- Mono- und Polyhydroxyalkylengruppen der allgemeinen Formel  $-C_nH_{2n-x}(OH)_x-$ , in denen n für eine ganze Zahl, insbesondere eine Zahl von 1 bis 8 und ganz besonders bevorzugt für eine Zahl von 1 bis 4, steht und x für eine ganze Zahl, insbesondere für eine Zahl von 1 bis 3, steht.

Bevorzugte Hydroxyalkylengruppen sind die Hydroxymethylen-, die Hydroxy-1,2-ethylen-, die 2-Hydroxy-1,3-Propylen, die 2,3-Dihydroxy-1,3-propylen- und die 2,3-1,4-Dihydroxybutylen-Gruppe,

- gegebenenfalls an den Alkylketten substituierte Dialkylenaminogruppen, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $-(CH_2)_n-N(Z)-(CH_2)_m-$ , in der n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4, stehen können, jedoch bevorzugt für die gleiche Zahl stehen, und Z für Wasserstoff, eine  $C_{1-8}-$ , insbesondere  $C_{1-4}-$ , Alkylgruppe, eine  $C_{1-8}-$ , insbesondere  $C_{1-4}-$ , Mono-hydroxyalkylgruppe, eine  $C_{2-8}-$ , insbesondere  $C_{2-4}-$ , Dihydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{3-8}-$ , insbesondere  $C_{3-4}-$ , Trihydroxyalkylgruppe steht,

sowie solche der allgemeinen Formel



in der a und b unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 4 und c und d für 0 oder 1 stehen mit der Maßgabe, daß c = 0 ist, wenn a = 0 ist und d = 0 ist, wenn b = 0 ist, n für eine ganze Zahl von 1 bis 5 und m für eine ganze Zahl von 1 bis 3 steht mit der Maßgabe, daß die Summe n+m 3 bis 8 ist. Besonders bevorzugt ist die 1,4-Piperazinogruppe.

- gegebenenfalls an den Alkylketten substituierte Trialkylen-diaminogruppen, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $-(CH_2)_n-N(Z)-(CH_2)_m-N(A)-(CH_2)_p-$ , in der n, m und p unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4, stehen können, n und m jedoch bevorzugt für die gleiche Zahl stehen, und Z und A unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine  $C_{1-8}$ -, insbesondere  $C_{1-4}$ -, Alkylgruppe, eine  $C_{1-8}$ -, insbesondere  $C_{1-4}$ -, Mono-hydroxyalkylgruppe, eine  $C_{2-8}$ -, insbesondere  $C_{2-4}$ -, Dihydroxyalkylgruppe oder eine  $C_{3-8}$ -, insbesondere  $C_{3-4}$ -, Trihydroxyalkylgruppe stehen,
- gegebenenfalls an den Alkylketten substituierte Ethergruppen, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-$ , in der n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4, stehen können, jedoch bevorzugt für die gleiche Zahl stehen,
- gegebenenfalls an den Alkylketten substituierte Polyethergruppen, insbesondere solche der allgemeinen Formel  $-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-O-(CH_2)_m-O-(CH_2)_n-$ , in der n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4, stehen können, jedoch bevorzugt für die gleiche Zahl stehen,
- schwefelhaltige Gruppen, insbesondere Gruppen der allgemeinen Formel  $-(CH_2)_n-S(O)_o-(CH_2)_m-$ , in der n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 8, insbesondere von 1 bis 4, stehen können, jedoch bevorzugt für die gleiche Zahl stehen, und o für 0, 1 oder 2 steht.

Die Spacer S sind in den erfindungsgemäßen Hybrid-Farbstoffen über ihre beiden freien Bindungen mit den Gruppen X und Y so verknüpft, daß sie jeweils als Substituent an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Farbstoff- bzw. Farbstoffvorprodukt-Moleküle treten, die den Gruppen X und Y zugrunde liegen.

Gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform tritt die Spacergruppe S als Substituent an die Stelle eines Wasserstoffatoms, das direkt an ein Ringsystem der Gruppe X oder Y gebunden ist. Beispiele für solche Ringsysteme sind

- aromatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoff-Ringsysteme, insbesondere Benzol-, Naphthalin-, Anthracen-, Naphthochinon- und Anthrachinon-Systeme
- heterocyclische Ringsysteme, insbesondere Pyridin-, Pyrazol-, Pyrimidin-, Indol- und Indolinsysteme.

Gemäß einer zweiten, bevorzugten Ausführungsform tritt die Spacergruppe S als Substituent an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer primären oder sekundären Aminogruppe, die direkt oder über eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe an ein aromatisches, cycloaliphatisches oder heterocyclisches Ringsystem gebunden ist.

Gemäß einer dritten Ausführungsform tritt die Spacergruppe S als Substituent an die Stelle des Wasserstoffatoms einer Hydroxygruppe, die direkt oder über eine aliphatische Kohlenwasserstoffgruppe an ein aromatisches, cycloaliphatisches oder heterocyclisches Ringsystem gebunden ist.

Die erfindungsgemäßen Hybridfarbstoffe eignen sich hervorragend zum Färben keratinischer Fasern. Unter keratinischen Fasern sind dabei Pelze, Wolle, Federn und insbesondere menschliche Haare zu verstehen. Einer Verwendung auch auf anderen Gebieten, insbesondere in der Farbphotographie, steht aber nichts entgegen.

Ein zweiter Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Mittel zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare, die einen Hybridfarbstoff gemäß Struk-

tur (I) enthalten. Selbstverständlich umfaßt die erfindungsgemäße Lehre auch solche Mittel, die Kombinationen von mehr als einem Hybridfarbstoff der Struktur (I) enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel zum Färben menschlicher Haare können weiterhin alle für solche Mittel üblichen Bestandteile enthalten.

Bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Färbemittel mindestens einen weiteren Farbstoff, ein weiteres Farbstoffvorprodukt und/oder ein Indol- oder Indolin-Derivat als Melanin-Vorstufe.

In einer ersten Ausführungsform sind solche Färbemittel besonders bevorzugt, die neben einem Hybridfarbstoff der Struktur (I) mindestens ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt enthalten. Diese Oxidationsfarbstoffvorprodukte können sowohl vom Kupplertyp als auch vom Entwicklertyp sein.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp kommen beispielsweise primäre aromatische Amine mit einer weiteren, in para- oder ortho-Position befindlichen, freien oder substituierten Hydroxy- oder Aminogruppe, Diaminopyridinderivate, heterocyclische Hydrazone, 4-Aminopyrazolderivate sowie 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin und dessen Derivate in Betracht.

Erfindungsgemäß bevorzugte Entwicklerkomponenten sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 2-Chlor-4-aminophenol, o-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, N,N-Bis-(2-hydroxy-ethyl)-p-phenylendiamin, 2-(2,5-Diaminophenoxy)-ethanol, 1-Phenyl-3-carboxyamido-4-amino-pyrazolon-5, 4-Amino-3-methylphenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin, 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin, 2,4-Dihydroxy-5,6-diaminopyrimidin, 2-Dimethylamino-4,5,6-triaminopyrimidin, 2-Hydroxyethylamino-4-amino-phenol, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4-Amino-3-fluorphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Hydroxymethyl-4-aminophenol, 4-Amino-2-((diethylamino)-methyl)-phenol, Bis-(2-hydroxy-5-aminophenyl)-methan, 1,4-Bis-(4-aminophenyl)-diazacycloheptan, 1,3-

Bis(N(2-hydroxyethyl)-N(4-aminophenylamino))-2-propanol, 4-Amino-2-(2-hydroxyethoxy)-phenol, 1,10-Bis-(2,5-diaminophenyl)-1,4,7,10-tetraoxadecan sowie 4,5-Diaminopyrazol-Derivate nach EP 0 740 931 bzw. WO 94/08970 wie z. B. 4,5-Diamino-1-(2'-hydroxyethyl)-pyrazol. Besonders bevorzugt sind p-Phenylendiamin, p-Toluyldiamin, p-Aminophenol, 1-(2'-Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzol, 4-Amino-3-methylphenol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin, 2-Hydroxy-4,5,6-triaminopyrimidin und 4-Hydroxy-2,5,6-triaminopyrimidin.

Als Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp kommen beispielsweise m-Phenylendiaminderivate, Naphthole, Resorcin und Resorcinderivate, Pyrazolone und m-Aminophenolderivate in Betracht.

Erfindungsgemäß bevorzugte Kupplerkomponenten sind

- m-Aminophenol und dessen Derivate wie beispielsweise 5-Amino-2-methylphenol, 5-(3-Hydroxypropylamino)-2-methylphenol, 3-Amino-2-chlor-6-methylphenol, 2-Hydroxy-4-aminophenoxyethanol, 2,6-Dimethyl-3-aminophenol, 3-Trifluoroacetyl-amino-2-chlor-6-methylphenol, 5-Amino-4-chlor-2-methylphenol, 5-Amino-4-methoxy-2-methylphenol, 5-(2'-Hydroxyethyl)-amino-2-methylphenol, 3-(Diethylamino)-phenol, 3-(Dimethylamino)-phenol, N-Cyclopentyl-3-aminophenol, 1,3-Dihydroxy-5-(methylamino)-benzol, 3-(Ethylamino)-4-methylphenol und 2,4-Dichlor-3-aminophenol,
- o-Aminophenol und dessen Derivate wie 4-Chlor-o-aminophenol,
- m-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1-Methoxy-2-amino-4-(2'-hydroxyethylamino)benzol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenyl)-propan, 2,6-Bis-(2-hydroxyethylamino)-1-methylbenzol und 1-Amino-3-bis-(2'-hydroxyethyl)-aminobenzol,
- o-Diaminobenzol und dessen Derivate wie beispielsweise 3,4-Diaminobenzoessäure und 2,3-Diamino-1-methylbenzol,
- Di- beziehungsweise Trihydroxybenzolderivate wie beispielsweise Resorcin, Resorcinmonomethylether, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2-Chlorresorcin, 4-Chlorresorcin, Pyrogallol und 1,2,4-Trihydroxybenzol.

- Pyridinderivate wie beispielsweise 2,6-Dihydroxypyridin, 2-Amino-3-hydroxypyridin, 2-Amino-5-chlor-3-hydroxypyridin, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-4-methylpyridin, 2,6-Diaminopyridin, 2,3-Diamino-6-methoxypyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxypyridin,
- Naphthalinderivate wie beispielsweise 1-Naphthol, 2-Methyl-1-naphthol, 2-Hydroxymethyl-1-naphthol, 2-Hydroxyethyl-1-naphthol, 1,5-Dihydroxynaphthalin, 1,6-Dihydroxynaphthalin, 1,7-Dihydroxynaphthalin, 1,8-Dihydroxynaphthalin, 2,7-Dihydroxynaphthalin und 2,3-Dihydroxynaphthalin,
- Morpholinderivate wie beispielsweise 6-Hydroxybenzomorpholin und 6-Aminobenzomorpholin,
- Chinoxalinderivate wie beispielsweise 6-Methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin,
- Pyrazolderivate wie beispielsweise 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on,
- Indolderivate wie beispielsweise 4-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol und 7-Hydroxyindol,
- Methylendioxybenzolderivate wie beispielsweise 3,4-Methylendioxyphenol, 1-Hydroxy-3,4-methylendioxybenzol, 1-Amino-3,4-methylendioxybenzol und 1-(2'-Hydroxyethyl)-amino-3,4-methylendioxybenzol,

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Kuppler sind 1-Naphthol, 1,5-, 2,7- und 1,7-Dihydroxynaphthalin, 3-Aminophenol, 5-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-3-hydroxypyridin, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol, 2-Methylresorcin, 5-Methylresorcin, 2,5-Dimethylresorcin, 2,6-Dihydroxy-3,4-diaminopyridin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 2-Aminomethyl-3-amino-6-methoxypyridin und 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin.

Im Rahmen dieser Ausführungsform kann bevorzugt sein:

- Hybridfarbstoff der Struktur (I) mit einer Gruppe Y, abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp, in Kombination mit mindestens einem weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp

- Hybridfarbstoff der Struktur (I) mit einer Gruppe Y, abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp, in Kombination mit mindestens einem weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp
- Hybridfarbstoff der Struktur (I) mit einer Gruppe Y, abgeleitet von einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins, in Kombination mit mindestens einem weiteren Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp

In einer zweiten Ausführungsform sind solche Färbemittel bevorzugt, die neben einem Hybridfarbstoff der Struktur (I) mindestens einen direktziehenden Farbstoff enthalten.

Solche erfindungsgemäß einzusetzenden direktziehenden Farbstoffe sind beispielsweise Nitrophenylendiamine, Nitroaminophenole, Azofarbstoffe, Anthrachinone und Indophenole. Bevorzugte direktziehende Farbstoffe sind die unter den internationalen Bezeichnungen bzw. Handelsnamen HC Yellow 2, HC Yellow 4, HC Yellow 5, HC Yellow 6, Basic Yellow 57, Disperse Orange 3, HC Red 3, HC Red BN, Basic Red 76, HC Blue 2, HC Blue 12, Disperse Blue 3, Basic Blue 99, HC Violet 1, Disperse Violet 1, Disperse Violet 4, Disperse Black 9, Basic Brown 16 und Basic Brown 17 bekannten Verbindungen sowie 1,4-Bis-( $\beta$ -hydroxyethyl)-amino-2-nitrobenzol, 4-Amino-2-nitrodiphenylamin-2'-carbonsäure, 6-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinoxalin, Hydroxyethyl-2-nitro-toluidin, Pikraminsäure, 2-Amino-6-chloro-4-nitrophenol, 4-Ethylamino-3-nitrobenzoesäure und 2-Chloro-6-ethylamino-1-hydroxy-4-nitrobenzol. Die kationischen direktziehenden Farbstoffe, die unter dem Warenzeichen Arianor® vertrieben werden, sind besonders bevorzugte direktziehende Farbstoffe.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel auch in der Natur vorkommende Farbstoffe wie beispielsweise Henna rot, Henna neutral, Kamillenblüte, Sandelholz, schwarzer Tee, Faulbaumrinde, Salbei, Blauholz, Krappwurzel, Catechu, Sedre und Alkannawurzel enthalten.

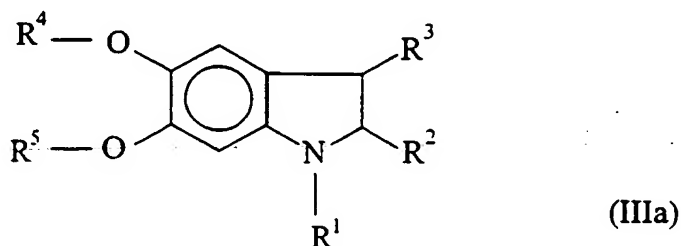
Die erfindungsgemäßen Mittel gemäß dieser Ausführungsform enthalten die direktziehenden Farbstoffe bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Färbemittel.

In einer dritten Ausführungsform sind solche Färbemittel besonders bevorzugt, die neben einem Hybridfarbstoff der Struktur (I) mindestens ein Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins enthalten.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Indole und Indoline, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe, bevorzugt als Substituent am Sechsring, aufweisen. Diese Gruppen können weitere Substituenten tragen, z. B. in Form einer Veretherung oder Veresterung der Hydroxygruppe oder eine Alkylierung der Aminogruppe. Verbindungen mit zwei dieser Gruppen, insbesondere zwei Hydroxygruppen, von denen eine oder beide verethert oder verestert sind, sind besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Farbstoffvorprodukte sind Derivate des Indolins, wie das 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin, 5,6-Dihydroxyindolin-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindolin, 6-Hydroxyindolin, 5-Aminoindolin, 6-Aminoindolin und 4-Aminoindolin.

Ganz besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindolins der Formel (IIIa),



in der unabhängig voneinander

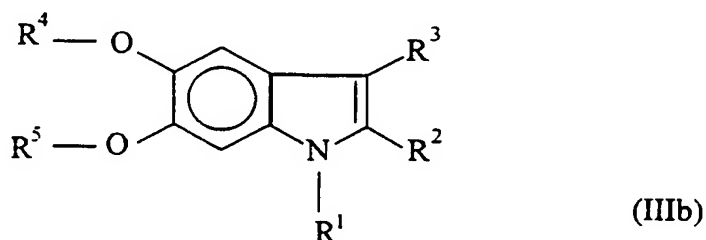


- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe, eine C1-C4-Hydroxy-alkylgruppe oder eine C3-C6-Cycloalkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe,
- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe -CO- $R^6$ , in der  $R^6$  steht für eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind 5,6-Dihydroxyindolin, N-Methyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Propyl-5,6-dihydroxyindolin, N-Butyl-5,6-dihydroxyindolin. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindolin, ist ganz besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß bevorzugte Indole sind 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol, 5,6-Dihydroxyindol-2-carbonsäure, 5-Hydroxyindol, 6-Hydroxyindol, 5-Aminoindol, 6-Aminoindol und 4-Aminoindol.

Besonders bevorzugt sind Derivate des 5,6-Dihydroxyindols der Formel (IIIb),



in der unabhängig voneinander

- $R^1$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe, eine C1-C4-Hydroxyalkylgruppe oder eine C3-C6-Cycloalkylgruppe,
- $R^2$  steht für Wasserstoff oder eine -COOH-Gruppe, wobei die -COOH-Gruppe auch als Salz mit einem physiologisch verträglichen Kation vorliegen kann,
- $R^3$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{NR}^7\text{R}^8$ , in der  $R^7$  und  $R^8$  unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff oder eine C1-C4-Alkylgruppe,
- $R^4$  steht für Wasserstoff, eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine Gruppe  $-\text{CO}-\text{R}^6$ , in der  $R^6$  steht für eine C1-C4-Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe, und
- $R^5$  steht für eine der unter  $R^4$  genannten Gruppen, oder ein physiologisch verträgliches Salz dieser Verbindungen mit einer organischen oder anorganischen Säure.

Erfindungsgemäß bevorzugte Vertreter sind das 5,6-Dihydroxyindol, N-Methyl-5,6-dihydroxyindol, N-Ethyl-5,6-dihydroxyindol, N-Propyl-5,6-dihydroxyindol, N-Butyl-5,6-dihydroxyindol. Der Grundkörper, das 5,6-Dihydroxyindol, ist ganz besonders bevorzugt.

Selbstverständlich umfaßt die vorliegende Erfindung auch Mittel, die mehr als ein Indolin- oder Indol-Derivat oder Mischungen von Indolin- und Indol-Derivaten enthalten.

Die Indol- oder Indolin-Derivate sind in den erfindungsgemäßen Mitteln üblicherweise in Mengen von 0,05-10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2-5 Gew.-% enthalten.

Im Rahmen dieser Ausführungsform kann bevorzugt sein:

- Hybridfarbstoff der Struktur (I) mit einer Gruppe Y, abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp, in Kombination mit mindestens einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins,
- Hybridfarbstoff der Struktur (I) mit einer Gruppe Y, abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp, in Kombination mit mindestens einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins.

Im Rahmen der genannten Ausführungsformen ist es nicht erforderlich, daß die Oxidationsfarbstoffvorprodukte, direktziehenden Farbstoffe oder Melanin-Vorläufer jeweils einheitliche Verbindungen darstellen. Vielmehr können in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln, bedingt durch die Herstellungsverfahren für die einzelnen Farbstoffe, in untergeordneten Mengen noch weitere Komponenten enthalten sein, soweit diese nicht das Färbeergebnis nachteilig beeinflussen oder aus anderen Gründen, z. B. toxischen, ausgeschlossen werden müssen.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln enthaltenen Hybridfarbstoffe, Kuppler- und Entwicklerkomponenten mit Aminogruppen, sowie Indolin- und Indol-Derivate können sowohl als freie Basen als auch in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, z. B. der Hydrochloride, der Sulfate und Hydrobromide, eingesetzt werden.

Bezüglich der in den erfindungsgemäßen Haarfärb- und Tönungsmitteln einsetzbaren Farbstoffe wird weiterhin ausdrücklich auf die Monographie Ch. Zviak, The Science of Hair Care, Kapitel 7 (Seiten 248-250; direktziehende Farbstoffe) sowie Kapitel 8, Seiten 264-267; Oxidationsfarbstoffvorprodukte), erschienen als Band 7 der Reihe „Dermatology“ (Hrg.: Ch., Culnan und H. Maibach), Verlag Marcel Dekker Inc., New York, Basel, 1986, sowie das „Europäische Inventar der Kosmetik-Rohstoffe“, herausgegeben von der Europäischen Gemeinschaft, erhältlich in Diskettenform vom Bundesverband Deutscher Industrie- und Handelsunternehmen für Arzneimittel, Reformwaren und Körperpflegemittel e.V., Mannheim, Bezug genommen.

Erfindungsgemäße Mittel, enthaltend einen Hybridfarbstoff der Struktur (I), in der sich die Gruppe Y von einem Melaninvorläufer von Indol- oder Indolin-Typ ableitet, enthalten gemäß einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform außer den genannten Hybridfarbstoffen keine weiteren Farbstoffe oder Farbstoffvorprodukte.

Gemäß einer weiteren bevorzugten Variante enthalten insbesondere erfindungsgemäße Mittel mit einem Hybridfarbstoff der Struktur (I), in der sich die Gruppe Y von einem Melaninvorläufer von Indol- oder Indolin-Typ ableitet, und/oder mit einem Melanin-Vorläufer weiterhin mindestens eine Aminosäure oder ein Oligopeptid.

Aminosäuren im Sinne der Erfindung sind solche Substanzen, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe aufweisen.

Bevorzugte Aminosäuren sind Aminocarbonsäuren, insbesondere  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren und  $\omega$ -Aminocarbonsäuren. Unter den  $\alpha$ -Aminocarbonsäuren sind wiederum Arginin, Lysin, Ornithin und Histidin besonders bevorzugt.

Die Aminosäuren können den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in freier Form zugegeben werden. Es ist auch möglich, die Aminosäuren in Salzform einzusetzen. Bevorzugte Salze sind dann die Verbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere die Hydrochloride und die Hydrobromide.

Ganz besonders bevorzugte Aminosäuren sind Lysin und insbesondere Arginin, insbesondere in freier Form, aber auch als Hydrochlorid eingesetzt.

Weiterhin können die Aminosäuren auch in Form von Oligopeptiden und Proteinhydrolysaten eingesetzt werden, wenn sichergestellt ist, daß die erforderlichen Mengen an Verbindungen, die der erfindungsgemäßen Definition der Aminosäuren entsprechen, darin enthalten sind. In diesem Zusammenhang wird auf die Offenbarung der DE-OS 22 15 303 verwiesen, auf die ausdrücklich Bezug genommen wird.

Selbstverständlich umfaßt die Erfindung auch solche Mittel, die zwei und mehr Aminosäuren oder Oligopeptide enthalten. Bevorzugt sind dabei Kombinationen von Arginin mit einer weiteren Aminosäure oder einem Oligopeptid.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten die Aminosäure bzw. das Oligopeptid bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel.

Haarfärbemittel, insbesondere wenn die Ausfärbung oxidativ, sei es mit Luftsauerstoff oder anderen Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid, erfolgt, werden üblicherweise schwach sauer bis alkalisch, d. h. auf pH-Werte im Bereich von etwa 5 bis 11, eingestellt. Zu diesem Zweck enthalten die Färbemittel Alkalisierungsmittel, üblicherweise Alkali- oder Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder organische Amine.

Gemäß einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dient die Aminosäure oder das Oligopeptid nicht nur der Intensivierung der Ausfärbung, sondern übernimmt auch, zumindest teilweise, die Funktion des Alkalisierungsmittels. Im Rahmen dieser Ausführungsform werden daher bevorzugt solche Aminosäuren und Oligopeptide eingesetzt, deren 2,5 Gew.-%ige Lösungen in Wasser einen pH-Wert von 9 und größer aufweisen. Solche Aminosäuren sind die bevorzugt eingesetzten Verbindungen Arginin und Lysin. Im Rahmen dieser Ausführungsform wird das weitere Alkalisierungsmittel bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe, die von Monoethanolamin, Monoisopropanolamin, 2-Amino-2-methyl-propanol, 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, 2-Amino-2-methylbutanol und Triethanolamin sowie Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden gebildet wird. Insbesondere Monoethanolamin, Triethanolamin sowie 2-Amino-2-methyl-propanol und 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol sind im Rahmen dieser Gruppe bevorzugt. Auch die Verwendung von  $\omega$ -Aminosäuren wie  $\omega$ -Aminocaprinsäure als Alkalisierungsmittel ist im Rahmen dieser Ausführungsform bevorzugt.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften wurden bei Mitteln gefunden, bei denen die Aminosäure oder das Oligopeptid und das weitere Alkalisierungsmittel in einem Verhältnis von 1:5 bis 5:1 vorlagen. Mengenverhältnisse von 1:2 bis 2:1 haben sich als besonders geeignet erwiesen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Färbemittel werden die oben genannten zwingenden und fakultativen Bestandteile in einen geeigneten, bevorzugt wasserhaltigen, Träger eingearbeitet. Solche Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, z. B. Shampoos, Schaumaerosole oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Diese Formulierungsformen werden mit den bereits oben erwähnten Alkalisierungsmitteln oder geeigneten Säuren, wie insbesondere Genußsäuren wie Citronensäure, Weinsäure, Milchsäure und Essigsäure, bevorzugt auf einen pH-Wert von 5 bis 11, insbesondere von 7 bis 10, eingestellt.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Färbemittel alle in solchen Zubereitungen bekannten Wirk-, Zusatz- und Hilfsstoffe enthalten. In vielen Fällen enthalten die Färbemittel mindestens ein Tensid, wobei prinzipiell sowohl anionische als auch zwitterionische, ampholytische, nichtionische und kationische Tenside geeignet sind. In vielen Fällen hat es sich aber als vorteilhaft erwiesen, die Tenside aus anionischen, zwitterionischen oder nichtionischen Tensiden auszuwählen. Anionische Tenside können dabei ganz besonders bevorzugt sein.

Als anionische Tenside eignen sich in erfindungsgemäßen Zubereitungen alle für die Verwendung am menschlichen Körper geeigneten anionischen oberflächenaktiven Stoffe. Diese sind gekennzeichnet durch eine wasserlöslich machende, anionische Gruppe wie z. B. eine Carboxylat-, Sulfat-, Sulfonat- oder Phosphat-Gruppe und eine lipophile Alkylgruppe mit etwa 10 bis 22 C-Atomen. Zusätzlich können im Molekül Glykol- oder Polyglykolether-Gruppen, Ether-, Amid- und Hydroxylgruppen sowie in der Regel auch Estergruppen enthalten sein. Beispiele für geeignete anionische Tenside sind, jeweils in Form der Natrium-, Kalium- und Ammonium- sowie der Mono-, Di- und Trialkanolammoniumsalze mit 2 oder 3 C-Atomen in der Alkanolgruppe,

- lineare und verzweigte Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen (Seifen),
- Ethercarbonsäuren der Formel  $R-O-(CH_2-CH_2O)_x-CH_2-COOH$ , in der R eine lineare Alkylgruppe mit 10 bis 22 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 16 ist,
- Acylsarcoside mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe.
- Acyltauride mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe.

- Acylisethionate mit 10 bis 18 C-Atomen in der Acylgruppe,
- Sulfobernsteinsäuremono- und -dialkylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und Sulfobernsteinsäuremono-alkylpolyoxyethylester mit 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und 1 bis 6 Oxyethylgruppen,
- lineare Alkansulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- lineare Alpha-Olefinsulfonate mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alpha-Sulfofettsäuremethylester von Fettsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen,
- Alkylsulfate und Alkylpolyglykoethersulfate der Formel  $R-O(-CH_2-CH_2O)_x-SO_3H$ , in der R eine bevorzugt lineare Alkylgruppe mit 10 bis 18 C-Atomen und  $x = 0$  oder 1 bis 12 ist,
- Gemische oberflächenaktiver Hydroxysulfonate gemäß DE-A-37 25 030,
- sulfatierte Hydroxyalkylpolyethylen- und/oder Hydroxyalkylenpropylen glykoether gemäß DE-A-37 23 354,
- Sulfonate ungesättigter Fettsäuren mit 12 bis 24 C-Atomen und 1 bis 6 Doppelbindungen gemäß DE-A-39 26 344,
- Ester der Weinsäure und Zitronensäure mit Alkoholen, die Anlagerungsprodukte von etwa 2-15 Molekülen Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen darstellen.

Bevorzugte anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkylpolyglykoethersulfate und Ethercarbonsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe und bis zu 12 Glykoethergruppen im Molekül sowie insbesondere Salze von gesättigten und insbesondere ungesättigten C8-C22-Carbonsäuren, wie Ölsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure und Palmitinsäure.

Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine  $-COO(-)$ - oder  $-SO_3(-)$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinate, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammoniumglycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylamino-propyl-dimethyl-ammonium-

glycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacyl-aminoethyl-hydroxyethylcarboxymethylglycinat. Ein bevorzugtes zwitterionisches Tensid ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C8-C18-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO<sub>3</sub>H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C12-18-Acylsarcosin.

Nichtionische Tenside enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglykolethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglykol-ethergruppe. Solche Verbindungen sind beispielsweise

- Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,
- C12-C22-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,
- C8-C22-Alkylmono- und -oligoglycoside, deren ethoxylierte Analoga und deren Ester z. B. mit Weinsäure und Citronensäure,
- Anlagerungsprodukte von 5 bis 60 Mol Ethylenoxid an Rizinusöl und gehärtetes Rizinusöl,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Sorbitanfettsäureester,
- Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäurealkanolamide.



Beispiele für die in den erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmitteln verwendbaren kationischen Tenside sind insbesondere quartäre Ammoniumverbindungen. Bevorzugt sind Ammoniumhalogenide wie Alkyltrimethylammoniumchloride, Dialkyldi-methylammoniumchloride und Trialkylmethylammoniumchloride, z. B. Cetyltrimethyl-ammoniumchlorid, Stearyltrimethylammoniumchlorid, Distearyl dimethylammonium-chlorid, Lauryldi-methylammoniumchlorid, Lauryldimethylbenzylammoniumchlorid und Tricetyl-methylammoniumchlorid. Weitere erfindungsgemäß verwendbare kationische Tenside stellen die quaternisierten Proteinhydrolysate dar.

Erfindungsgemäß ebenfalls geeignet sind kationische Silikonöle wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80).

Alkylamidoamine, insbesondere Fettsäureamidoamine wie das unter der Bezeichnung Tego Amid®S 18 erhältliche Stearylamidopropyldimethylamin, zeichnen sich neben einer guten konditionierenden Wirkung speziell durch ihre gute biologische Abbaubarkeit aus.

Ebenfalls sehr gut biologisch abbaubar sind quaternäre Esterverbindungen, sogenannte "Esterquats", wie die unter dem Warenzeichen Stepantex® vertriebenen Methyl-hydroxyalkyl-dialkoyloxyalkyl-ammonium-methosulfate sowie die entsprechenden Produkte, die unter dem Warenzeichen Dehyquart® im Handel erhältlich sind.

Ein Beispiel für ein als kationisches Tensid einsetzbares quaternäres Zuckerderivat stellt das Handelsprodukt Glucquat®100 dar, gemäß CTFA-Nomenklatur ein "Lauryl Methyl Gluceth-10 Hydroxypropyl Dimonium Chloride".

Bei den als Tenside eingesetzten Verbindungen mit Alkylgruppen kann es sich jeweils um einheitliche Substanzen handeln. Es ist jedoch in der Regel bevorzugt, bei der Herstellung dieser Stoffe von nativen pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen auszugehen, so daß man Substanzgemische mit unterschiedlichen, vom jeweiligen Rohstoff abhängigen Alkylkettenlängen erhält.

Bei den Tensiden, die Anlagerungsprodukte von Ethylen- und/oder Propylenoxid an Fettalkohole oder Derivate dieser Anlagerungsprodukte darstellen, können sowohl Produkte mit einer "normalen" Homologenverteilung als auch solche mit einer eingeeengten Homologenverteilung verwendet werden. Unter "normaler" Homologenverteilung werden dabei Mischungen von Homologen verstanden, die man bei der Umsetzung von Fettalkohol und Alkylenoxid unter Verwendung von Alkalimetallen, Alkalimetallhydroxiden oder Alkalimetallalkoholaten als Katalysatoren erhält. Eingeeengte Homologenverteilungen werden dagegen erhalten, wenn beispielsweise Hydrotalcite, Erdalkalimetallsalze von Ethercarbonsäuren, Erdalkalimetalloxide, -hydroxide oder -alkoholate als Katalysatoren verwendet werden. Die Verwendung von Produkten mit eingeeogter Homologenverteilung kann bevorzugt sein.

Erfindungsgemäß kann die Verwendung anionischer Tenside in Kombination mit zwitterionischen Tensiden besonders bevorzugt sein.

Ebenfalls erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Mittel, die zusätzlich ein kationisches Polymer enthalten.

Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert des Mittels eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat® und Polymer JR® im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat® H 100, Celquat® L 200 und Polymer JR®400 sind bevorzugte quaternierte Cellulose-Derivate,
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning® 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),
- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia®Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere,
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich,
- Vinylpyrrolidon-Vinylimidazoliummethochlorid-Copolymere, wie sie unter den Bezeichnungen Luviquat® FC 370, FC 550, FC 905 und HM 552 angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol,
- sowie die unter den Bezeichnungen
- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27 bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette.

Gleichfalls als kationische Polymere eingesetzt werden können die unter den Bezeichnungen Polyquaternium-24 (Handelsprodukt z. B. Quatrisoft® LM 200), Polyquaternium-32, Polyquaternium-35 und Polyquaternium-37 (Handelsprodukte z. B. Salcare® SC 92 und Salcare®SC 95) bekannten Polymere. Ebenfalls erfindungsgemäß verwendbar sind die Copolymere des Vinylpyrrolidons, wie sie als Handelsprodukte Copolymer 845 (Hersteller: ISP), Gaffix® VC 713 (Hersteller: ISP), Gafquat®ASCP 1011, Gafquat®HS 110, Luviquat®8155 und Luviquat® MS 370 erhältlich sind.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate, polymere Dimethyldiallylammoniumsalze, Polyquaternium-27 und deren Copolymere sowie Polymere vom Typ Polyquaternium-2. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer®JR 400, und Polymere vom Typ Polyquaternium-2, insbesondere das Handelsprodukt Mirapol®A-15, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Die kationischen Polymere sind in den erfindungsgemäßen Mitteln bevorzugt in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Zubereitung, enthalten.

In vielen Fällen können als Alternative zu den kationischen Polymeren auch Ampho-Polymere eingesetzt werden. Unter dem Oberbegriff Ampho-Polymere sind amphotere Polymere, d. h. Polymere, die im Molekül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO<sup>-</sup>- oder -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO<sub>3</sub>H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer® erhältliche Acrylharz, das ein Copolymeres aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1.1.3.3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäure (z. B. Acryl- und Methacryl-

säure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäure (z. B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Ebenfalls erfindungsgemäß einsetzbar sind Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat®2001 N im Handel erhältlich sind, sowie das Handelsprodukt Merquat®280.

Ebenfalls bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens ein nichtionogenes oder anionisches Polymer mit verdickenden Eigenschaften. Bevorzugt sind dabei, gegebenenfalls vernetzte, Polyacrylsäuren, Cellulose-Derivate, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, und Xanthan-Gum.

Weitere Wirk-, Hilfs- und Zusatzstoffe sind beispielsweise

- nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon und Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere und Polysiloxane,
- anionische Polymere wie beispielsweise Polyacrylsäuren, vernetzte Polyacrylsäuren, Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen, Dextrane, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide wie z. B. Polyvinylalkohol,
- Strukturanten wie Glucose, Maleinsäure und Milchsäure,
- haarkonditionierende Verbindungen wie Phospholipide, beispielsweise Sojalecithin, Ei-Lecitin und Kephaline, sowie Silikonöle,

- Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Soja-protein- und Weizenproteinhydrolysate, deren Kondensationsprodukte mit Fettsäuren sowie quaternisierte Proteinhydrolysate,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsmittel und -vermittler wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylen-glykol, Glycerin, Diethylenglykol, Ethoxybutanol und Butoxyethanol sowie Ben-zylalkohol,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine und Zink Omadine,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes, wie beispielsweise  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxycarbonsäuren,
- Wirkstoffe wie Panthenol, Pantothensäure, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren und deren Salze, Pflanzenextrakte und Vitamine,
- Cholesterin,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs, Paraffine, Fettalkohole und Fettsäureester,
- Fettsäurealkanolamide,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA und Phosphonsäuren,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbo-nate, Hydrogencarbonate, Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und ter-tiäre Phosphate,
- Trübungsmittel wie Latex,
- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat,
- Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische,  $N_2O$ , Dimethylether,  $CO_2$  und Luft,
- Antioxidantien.

Die Bestandteile des wasserhaltigen Trägers werden zur Herstellung der erfindungsge-mäßen Färbemittel in für diesen Zweck üblichen Mengen eingesetzt; z. B. werden Emul-

giermittel in Konzentrationen von 0,5 bis 30 Gew.-% und Verdickungsmittel in Konzentrationen von 0,1 bis 25 Gew.-% des gesamten Färbemittels eingesetzt.

Bezüglich der weiteren Bestandteile der erfindungsgemäßen Färbemittel wird auch ausdrücklich auf die dem Fachmann bekannten Monographien, z. B. Umbach, Kosmetik, 2. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, 1995, und Kh. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Zur Ausbildung der Färbung auf der keratinischen Faser können alle bekannten Verfahren angewendet werden.

Haarfärbemittel mit einem oder mehreren Hybridfarbstoffen, bei denen die Gruppen X und Y jeweils von direktziehenden Farbstoffen abgeleitet sind und die keine weiteren Farbstoffvorprodukte enthalten, können wie übliche Tönungsmittel auf das Haar aufgetragen werden. Üblicherweise werden diese Mittel nach einer gewissen Einwirkzeit wieder abgewaschen und das Haar gewünschtenfalls noch einer Nachbehandlung unterzogen. Bei Verwendung in einer Haar-Mascara kann das Färbemittel aber auch mittels einer Auftragshilfe auf das Haar, insbesondere aber auch auf einzelne Haarsträhnen, aufgetragen und auf diesem belassen werden.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform erfolgt die Ausbildung der Färbung mit Luftsauerstoff als einzigem Oxidationsmittel. Diese Ausführungsform ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die Gruppe Y des Hybridfarbstoffes sich von einem Vorläufer des Melanins oder luftoxidablen Entwickler- und Kupplerkomponenten ableitet, oder das Mittel Vorläufer des Melanins und/oder luftoxidable Farbstoffvorprodukte vom Kuppler- oder Entwicklertyp enthält. Als luftoxidable Verbindungen sind erfindungsgemäß solche Verbindungen oder Farbstoffvorprodukte zu verstehen, bei denen die oxidative Ausbildung der endgültigen Färbung allein mit Hilfe von Luftsauerstoff ohne Verwendung üblicher chemischer Oxidationsmittel erfolgen kann. Triaminobenzol-Derivate sind Beispiele für solche luftoxidablen Verbindungen.

Insbesondere in Fällen, in denen die Gruppe Y des Hybridfarbstoffes sich von einem Vorläufer des Melanins oder Entwickler- und Kupplerkomponenten ableitet, oder das Mittel Vorläufer des Melanin und/oder Farbstoffvorprodukte vom Kuppler- oder Entwicklertyp enthält, kann in vielen Fällen die Mitverwendung eines chemischen Oxidationsmittels bevorzugt sein. Dies gilt auch, wenn neben der Färbung ein Aufhelleffekt an menschlichem Haar gewünscht ist. Als Oxidationsmittel kommen dann insbesondere Wasserstoffperoxid oder dessen Anlagerungsprodukte an Harnstoff, Melamin oder Natriumborat in Frage.

Zweckmäßigerweise wird die Zubereitung des Oxidationsmittels unmittelbar vor dem Färben der Haare mit der Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten vermischt. Das dabei entstehende gebrauchsfertige Haarfärbepreparat sollte bevorzugt einen pH-Wert im Bereich von 5 bis 11 aufweisen. Besonders bevorzugt ist die Anwendung der Haarfärbemittel in einem schwach alkalischen Milieu. Die Anwendungstemperaturen können in einem Bereich zwischen 15 und 40 °C, bevorzugt bei der Temperatur der Kopfhaut, liegen. Nach einer Einwirkungszeit von ca. 5 bis 45, insbesondere 15 bis 30, Minuten wird das Haarfärbemittel durch Ausspülen von dem zu färbenden Haar entfernt. Das Nachwaschen mit einem Shampoo entfällt, wenn ein stark tensidhaltiger Träger, z. B. ein Färbeshampoo, verwendet wurde.

Insbesondere bei schwer färbbarem Haar kann die Zubereitung mit den Farbstoffvorprodukten ohne vorherige Vermischung mit der Oxidationskomponente auf das Haar aufgebracht werden. Nach einer Einwirkdauer von 20 bis 30 Minuten wird dann - gegebenenfalls nach einer Zwischenspülung - die Oxidationskomponente aufgebracht. Nach einer weiteren Einwirkdauer von 10 bis 20 Minuten wird dann gespült und gewünschtenfalls nachshampooiert. Bei dieser Ausführungsform wird gemäß einer ersten Variante, bei der das vorherige Aufbringen der Farbstoffvorprodukte eine bessere Penetration in das Haar bewirken soll, das entsprechende Mittel auf einen pH-Wert von etwa 4 bis 7 eingestellt. Gemäß einer zweiten Variante wird zunächst eine Luftoxidation angestrebt, wobei das aufgebrachte Mittel bevorzugt einen pH-Wert von 7 bis 10



aufweist. Bei der anschließenden beschleunigten Nachoxidation kann die Verwendung von sauer eingestellten Peroxidisulfat-Lösungen als Oxidationsmittel bevorzugt sein.

Gemäß einer besonderen Ausführungsform dieses Verfahrens erfolgt die Ausbildung der endgültigen Färbung durch mehrmaliges Aufbringen des Mittels und jeweils anschließender Luftoxidation. Das jeweilige Aufbringen des Mittels erfolgt dabei bevorzugt in Abständen, die zwischen etwa einem Tag und etwa zwei Wochen liegen. Dadurch können sehr gezielt spezielle Nuancen erhalten werden.

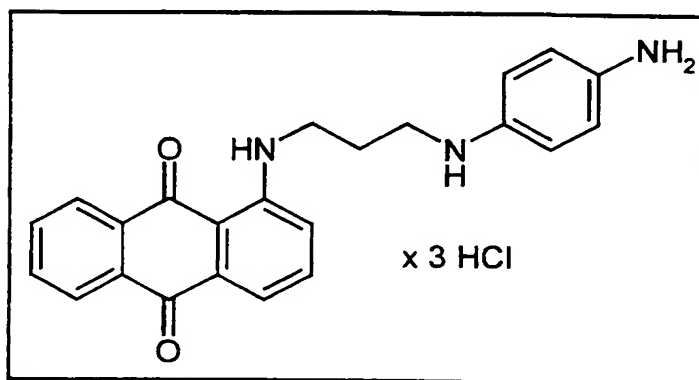
Unabhängig davon, welches der oben genannten Verfahren zur Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels gewählt wird, kann die Ausbildung der Färbung dadurch unterstützt und gesteigert werden, daß dem Mittel bestimmte Metallionen zugesetzt werden. Solche Metallionen sind beispielsweise  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Li}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}^{3+}$ . Besonders geeignet sind dabei  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$ . Die Metallionen können prinzipiell in der Form eines beliebigen, physiologisch verträglichen Salzes eingesetzt werden. Bevorzugte Salze sind die Acetate, Sulfate, Halogenide, Lactate und Tartrate. Durch Verwendung dieser Metallsalze kann sowohl die Ausbildung der Färbung beschleunigt als auch die Farbnuance gezielt beeinflußt werden.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß möglich, die Oxidation mit Hilfe von Enzymen durchzuführen. Dabei können die Enzyme (Enzymklasse 1: Oxidoreduktasen) Elektronen aus geeigneten Entwicklerkomponenten (Reduktionsmittel) auf Luftsauerstoff übertragen. Bevorzugt sind Oxidasen wie Tyrosinase und Laccase aber auch Glucoseoxidase, Ascorbat-Oxidase Uricase oder Pyruvatoxidase. Weiterhin können die Enzyme zur Verstärkung der Wirkung geringer Mengen vorhandener Oxidationsmittel dienen. Ein Beispiel für ein derartiges enzymatisches Verfahren stellt das Vorgehen dar, die Wirkung geringer Mengen (z. B. 1% und weniger, bezogen auf das gesamte Mittel) Wasserstoffperoxid durch Peroxidasen zu verstärken.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Hybridfarbstoffes der Struktur (I) oder einer Mischung dieser Hybridfarbstoffe zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Hybridfarbstoffe sich auch hervorragend zur Anfärbung, insbesondere zur Bräunung, der menschlichen Haut eignen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung eines Hybridfarbstoffes der Struktur (I) oder einer Mischung dieser Hybridfarbstoffe zum Färben der menschlichen Haut.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Erfindungsgegenstand näher erläutern.

Beispiele1. Synthesen**1.1. 1-((3-((4-Aminophenyl)amino)-propyl)-amino)anthracen-9,10-dion  
(Hybridfarbstoff A)**

X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (1-Aminoanthracen-9,10-dion)

Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (p-Phenylen-diamin)

S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

**1. Stufe**

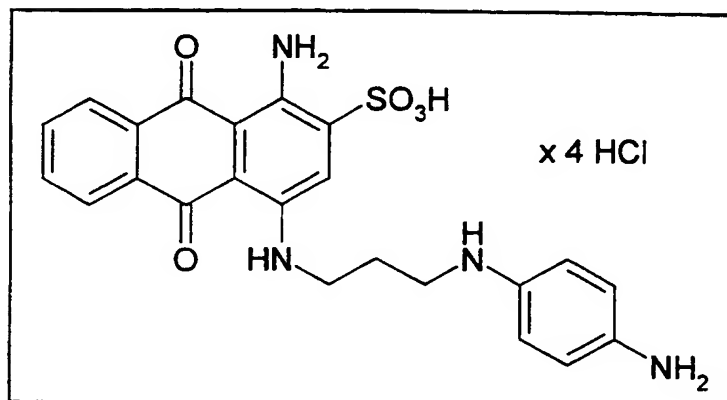
Ein Gemisch aus 3,73 g (0,015 mol) 1-Chloranthrachinon, 3,00 g (0,015 mol) N-(p-Nitrophenyl)propylendiamin, 1,54 g (0,011 mol) Kaliumcarbonat und 0,13 g Cu-Pulver in 40 ml DMSO wurde unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 1,5 h bei 120 – 130 °C zur Reaktion gebracht. Nach Erkalten wurde der Rückstand abfiltriert und aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Man erhielt 1,4 g 1-((3-((4-Aminophenyl)amino)propyl)-amino)anthracen-9,10-dion (Schmelzpunkt: 183-185 °C) als rotes Pulver.

**2. Stufe**

Eine Lösung von 1,00 g (2,4 mmol) 1-((3-((4-Aminophenyl)amino)propyl)-amino)anthracen-9,10-dion in 340 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 0,2 g Pd (5 %) auf Kohle bei 25 °C hydriert (1013 mbar). Nach beendeter H<sub>2</sub>-Aufnahme wurde die Lösung

mit verdünnter Salzsäure angesäuert, vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene eingedunstet. Man erhielt einen roten Feststoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb 170 °C (Zers.)

**1.2. 1-Amino-4-((3-((4-amino-phenyl)amino)-propyl)amino)-anthracen-9,10-dion-2-sulfonsäure (Hybridfarbstoff B)**



- X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (1,4-Diaminoanthracen-9,10-dion-2-sulfonsäure)
- Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (p-Phenylen-diamin)
- S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

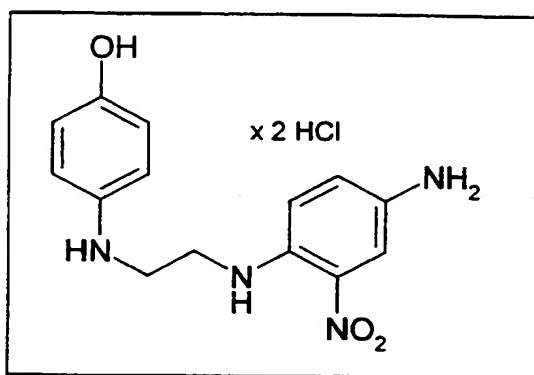
**1. Stufe**

Ein Gemisch aus 100,0 g (0,25 mol) Na-Salz der 1-Amino-4-brom-anthrachinon-2-sulfonsäure, 48,3 g (0,25 mol) N-(p-Nitrophenyl)propylendiamin, 51,8 g (0,37 mol) Kaliumcarbonat, und 0,7 g Cu-Pulver in 600 ml Wasser wurden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 3 h in der Siedehitze zur Reaktion gebracht. Nach Erkalten wurde der Rückstand abfiltriert und zunächst aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Der so erhaltene Feststoff wurde in 1,5 l Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure auf pH 3,6 eingestellt. Hierbei fiel das Zwischenprodukt 1-Amino-4-((3-((4-nitro-phenyl)amino)-propyl)amino)-anthracen-9,10-dion-2-sulfonsäure in Form der freien Sulfonsäure als blauer Feststoff (Schmelzpunkt: 215 °C) aus.

## 2. Stufe

Eine Lösung von 15,0 g (0,03 mol) 1-Amino-4-((3-((4-nitro-phenyl)amino)-propyl)amino)-anthracen-9,10-dion-2-sulfonsäure in 900 ml Ethanol wurde in Gegenwart von 1,0 g Pd (5 %) auf Kohle bei 25 °C hydriert (1013 mbar). Nach beendeter H<sub>2</sub>-Aufnahme wurde die Lösung mit verdünnter Salzsäure angesäuert, vom Katalysator abfiltriert und zur Trockene eingengt. Man erhielt das Produkt in Form eines blauschwarzen Feststoffs mit einem Schmelzpunkt oberhalb 250 °C (Zers.).

### 1.3. 4-((2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)ethyl)amino)phenol (Hybridfarbstoff C)



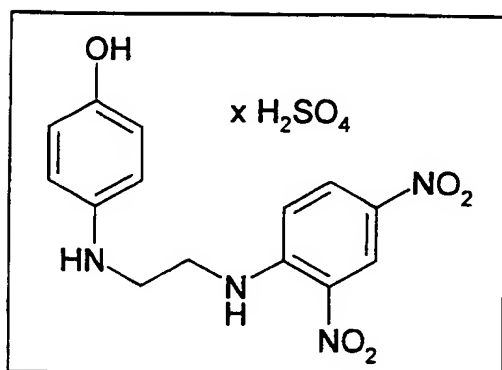
X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (4-Amino-2-nitroanilin)

Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp  
(p-Aminophenol)

S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

10,0 g (0,04 mol) p-(β-Aminoethylamino)-phenol-sulfat (hergestellt gemäß US 2.618,657), 8,42 g (42,5 mmol) 4-Fluor-3-nitroacetanilid und 6,05 g Natriumhydrogencarbonat wurden in 40 ml DMSO unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 3,5 h bei einer Temperatur von 65 °C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf Eis gegeben und der Niederschlag isoliert. Dieser wurde in 80 ml verdünnter Salzsäure für 1 h refluxiert. Die Lösung wurde auf Eis gegeben und der Niederschlag 4-((2-((4-Amino-2-nitrophenyl)amino)ethyl)amino)phenol als grünbrauner Feststoff (Schmelzpunkt: 256 °C) isoliert.

#### 1.4 4-((2-((2,4-Dinitrophenyl)amino)ethylamino)phenol-sulfat (Hybridfarbstoff D)



X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (2,4-Dinitroanilin)

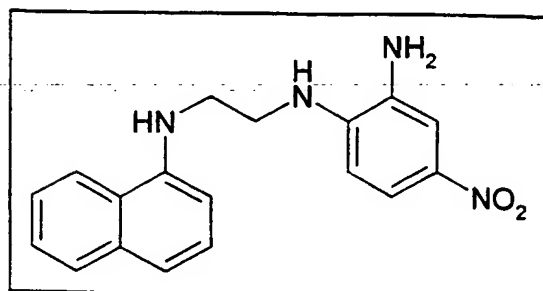
Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Entwicklertyp (p-Aminophenol)

S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

##### 1. Stufe

12,0 g (0,048 mol) p-(β-Aminoethylamino)-phenol-sulfat (US 2,618,657), 8,9 g (47,8 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol und 6,05 g Kaliumcarbonat (0,057 mol) wurden in 150 ml Ethanol unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 2,5 h in der Siedehitze umgesetzt. Anschließend wurde die Lösung abgekühlt und von den Salzen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 2 eingestellt, der Niederschlag isoliert und aus Ethanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt das Produkt in Form brauner Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 238 °C (Zers.).

#### 1.5. (2-((2-Amino-4-nitrophenyl)amino)-ethyl)-naphthylamin (Hybridfarbstoff E)



X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (2-Amino-4-nitroanilin)

Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (1-Naphthylamin)

S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-)

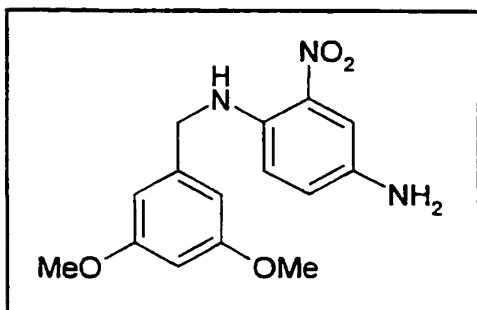
#### 1. Stufe

10,0 g (38,6 mmol) N-(1-Naphthyl)-ethylendiamin-dihydrochlorid wurden in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Natronlauge neutral gestellt. Nach Zugabe von 120 ml Ethanol und 6,4 g Kaliumcarbonat (46,3 mmol) wurden 7,2 g (38,7 mmol) 2,4-Dinitrofluorbenzol tropfenweise zugegeben. Anschließend wurde 1 h refluxiert auf Raumtemperatur abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser/Ethanol gewaschen. Das Zwischenprodukt (2-(2,4-Dinitrophenyl)-amino)-ethyl)-naphthylamin wurde in Form roter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 263 °C erhalten.

#### 2. Stufe

Zu einer Lösung von 3,7 g (10,5 mmol) (2-(2,4-Dinitrophenyl)-amino)-ethyl)-naphthylamin und 0,8 g NaOH in 100 ml Ethanol/67 ml Wasser wurde eine warme Lösung aus 2,5 g (10,5 mmol) Na<sub>2</sub>S x 9H<sub>2</sub>O und 0,67 g Schwefel in 10 ml Ethanol zugegeben. Nach 3 h refluxieren wurde heiß filtriert. Der aus dem Filtrat beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wurde isoliert und mit Wasser/Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde in Form roter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 149 °C erhalten.

#### 1.6. (4-Amino-2-nitrophenyl)-((3,5-dimethoxyphenyl)methyl)amin (Hybridfarbstoff F)

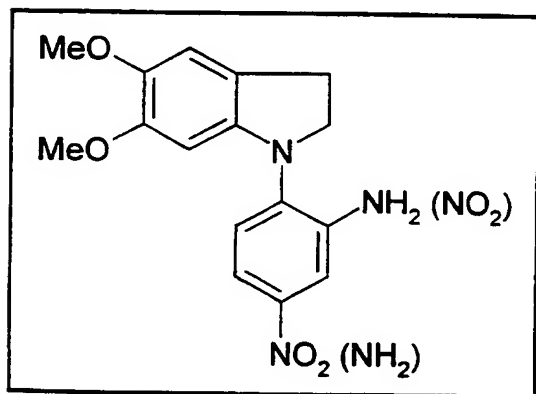


- X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (4-Amino-2-nitroanilin)  
Y abgeleitet von einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kupplertyp (3,5-Dimethoxy-benzol)  
S Alkylengruppe (-CH<sub>2</sub>-)

### 1. Stufe

Eine Mischung aus 8,0 g (47,8 mmol) 3,5-Dimethoxybenzylamin, 7,47 g 4-Fluor-3-Nitroanilin (47,8 mmol) und 7,93 g Kaliumcarbonat (57,4 mmol) wurde unter Rühren und Stickstoffatmosphäre 1 h refluxiert. Beim Abkühlen fiel ein Niederschlag aus, der aus DMF umkristallisiert wurde. Das Produkt wurde in Form dunkelvioletter Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 128 °C erhalten.

### 1.7. 2-(5,6-Dimethoxyindolyl)-5-nitrophenylamin / 4-(5,6-Dimethoxyindolyl)-3-nitrophenylamin (Hybridfarbstoff G)



- X abgeleitet von einem direktziehenden Farbstoff (3-Nitroanilin)  
Y abgeleitet von einem Melanin-Vorläufer (5,6-Dimethoxyindolin)  
S direkte Bindung

### 1. Stufe

Zu einer Mischung von 10,0 g 5,6-Dimethoxyindolin (55,8 mmol) und 11,57 g Kaliumcarbonat (83,7 mmol) wurden unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei



Raumtemperatur 10,38 g (55,8 mmol) 1-Fluor-2,4-Nitrobenzol gegeben. Nach 3 h Rühren wurde der Niederschlag isoliert und mit Wasser gewaschen. Das Zwischenprodukt 1-(2,4-Dinitrophenyl)-5,6-dimethoxyindolin wurde als brauner Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 219 °C erhalten.

## 2. Stufe

Zu einer Lösung von 7,2 g (20,9 mmol) 1-(2,4-Dinitrophenyl)-5,6-dimethoxyindolin und 0,8 g NaOH in 200 ml Ethanol/134 ml Wasser wurde eine warme Lösung aus 5,0 g (21 mmol)  $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$  und 1,34 g Schwefel in 10 ml Ethanol zugegeben. Nach 3 h refluxieren wurde heiß filtriert. Das Filtrat wurde zur Hälfte eingengt und mit konzentrierter Salzsäure auf pH 7 eingestellt. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag wurde isoliert und mit Wasser/Ethanol gewaschen. Das Produkt wurde als Isomerengemisch (Reduktion bevorzugt an ortho gegenüber para-Position im Verhältnis ca. 4:1, mittels NMR-Spektroskopie bestimmt) in Form brauner Kristalle mit einem Schmelzbereich von ca. 115-130 °C erhalten.

## 2. Ausfärbungen

Es wurde zunächst eine Cremebasis folgender Zusammensetzung hergestellt [alle Angaben sind, soweit nicht anders vermerkt, in g]:

Talgfettalkohol	17,0
Lorol <sup>R</sup> techn. <sup>1</sup>	4,0
Texapon <sup>R</sup> N 28 <sup>2</sup>	40,0
Dehyton <sup>R</sup> K <sup>3</sup>	25,0
Eumulgin <sup>R</sup> B 2 <sup>4</sup>	1,5
destilliertes Wasser	12,5

<sup>1</sup> C<sub>12-18</sub>-Fettalkohol (HENKEL)

- <sup>2</sup> Natriumlaurylethersulfat (ca. 28 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Sodium Laureth Sulfate) (HENKEL)
- <sup>3</sup> Fettsäureamid-Derivat mit Betainstruktur der Formel  
 $R\text{-CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  (ca. 30 % Aktivsubstanz; CTFA-Bezeichnung: Cocoamidopropyl Betaine) (HENKEL)
- <sup>4</sup> Cetylstearylalkohol mit ca. 20 Mol EO (CTFA-Bezeichnung: Ceteareth-20) (HENKEL)

Auf Basis dieser Creme wurde dann folgende Haarfärbecremeemulsion hergestellt:

Cremebasis	50,0
Entwicklerkomponente	7,5 mmol
Kupplerkomponente	7,5 mmol
$\text{Na}_2\text{SO}_3$ (Inhibitor)	1,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1,0
konz. Ammoniaklösung ad pH 10	
Wasser	ad 100

Die Bestandteile wurden der Reihe nach miteinander vermischt. Nach Zugabe der Oxidationsfarbstoffvorprodukte und des Inhibitors wurde zunächst mit konzentrierter Ammoniaklösung der pH-Wert der Emulsion auf 10 eingestellt, dann wurde mit Wasser auf 100 g aufgefüllt.

Die oxidative Entwicklung der Färbung wurde mit 3 %iger Wasserstoffperoxidlösung als Oxidationslösung durchgeführt. Hierzu wurden 100 g der Emulsion mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (3 %ig) versetzt und vermischt.

Die Färbecreme wurde auf ca. 5 cm lange Strähnen standardisierten, zu 90 % ergrauten aber nicht besonders vorbehandelten Menschenhaar aufgetragen und dort 30 Minuten bei

32 °C belassen. Nach Beendigung des Färbeprozesses wurde das Haar gespült, mit einem üblichen Haarwaschmittel gewaschen und anschließend getrocknet.

Als weitere Farbstoffe/Farbstoffvorprodukte wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Entwicklertyp:

- E1 p-Toluyldiamin
- E2 4-Aminophenol
- E3 2,4,5,6-Tetraaminopyrimidin

Oxidationsfarbstoffvorprodukte vom Kupplertyp

- K1 2,4-Diaminophenoxyethanol
- K2 1-Naphthol
- K3 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan
- K4 5-Amino-2-methylphenol
- K5 4-Chlorresorcin
- K6 Resorcin
- K7 2-Methyl-5-(2'-hydroxyethyl)-aminophenol
- K8 3,4-Methylendioxyphenol
- K9 2-Chlor-6-methyl-3-aminophenol)

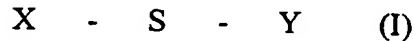
Die Ergebnisse der Ausfärbungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Hybridfarbstoff	weiteres Farbstoffvorprodukt	Nuance des gefärbten Haares
A	K1	blaugrau
A	K2	dunkelblau
B	K1	schwarzblau
B	K3	nordischblau
B	K2	dunkelblau
C	K2	rubinrot
C	K3	dunkelpurpur
C	K6	mattrot
C	K4	mattrot
C	K5	mattrot
C	K7	graurubin
C	K8	dunkelrubin
C	K9	mattrot
D	K6	hellgelb
D	K4	gelborange
D	K3	gemsgelb
D	K5	pastellgelb
E	E1	lehmfarbig
F	E1	mattrot
G	E1	braunorange
G	E3	cremefarben
G	E2	goldblond
G	-	elfenbeinfarben <sup>a</sup>

<sup>a</sup> In diesem Fall erfolgte die Ausfärbung ohne Wasserstoffperoxid

### P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Hybridfarbstoff, insbesondere zum Färben keratinischer Fasern, der Struktur (I),



in der X steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von einem direktziehenden Farbstoff,

Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von

- einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp,
- einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins oder
- einem direktziehenden Farbstoff, und

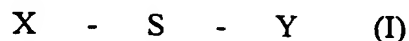
S steht für eine direkte Bindung oder eine Spacer-Gruppe

mit der Maßgabe, daß S nicht für eine Alkylen-, Mono- oder Poly-hydroxyalkylen-  
gruppe steht, wenn Y von einem direktziehenden Farbstoff abgeleitet ist.

2. Hybridfarbstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von

- einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp  
oder
- einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins.

3. Mittel zum Färben keratinischer Fasern, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Hybridfarbstoff der Struktur (I) enthält,



in der X steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von einem direktziehenden Farbstoff,

Y steht für eine Gruppe, die abgeleitet ist von

- einem Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp,
- einem Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins oder
- einem direktziehenden Farbstoff, und

S steht für eine direkte Bindung oder eine Spacer-Gruppe

mit der Maßgabe, daß S nicht für eine Alkylen-, Mono- oder Poly-hydroxyalkylen-  
gruppe steht, wenn Y von einem direktziehenden Farbstoff abgeleitet ist.

4. Mittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Oxidationsfarbstoffvorprodukt vom Kuppler- oder Entwicklertyp enthält.
5. Mittel nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen direktziehenden Farbstoff enthält.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin ein Derivat des Indols oder Indolins als Vorläufer des Melanins enthält.
7. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Tensid enthält.
8. Mittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein anionisches Tensid handelt.
9. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es ein kationisches Polymer oder ein Ampho-Polymer enthält.
10. Mittel nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein anionisches oder nichtionogenes Polymer enthält.
11. Verwendung eines Hybridfarbstoffes der Struktur (I) nach einem der Ansprüche 1 und 2 zum Färben keratinischer Fasern, insbesondere menschlicher Haare.

12. Verwendung eines Hybridfarbstoffes der Struktur (I) nach einem der Ansprüche 1 und 2 zum Färben der menschlichen Haut.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



## INTERNATIO SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/06159

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7: C09B51/00 C09B1/28 C09B1/30 C09B69/00 A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7: C09B A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 15 69 819 A (L'OREAL) 01 October 1970 (01.10.70) cited in the application page 1, last paragraph – page 2, paragraph 1; example 9	1-12
Y	FR 2 456 764 A (OREAL) 12 December 1980 (12.12.80) page 2, line 35 – page 3, line 24; example	1-12
A	WO 99 20234 A (L'OREAL) 29 April 1999 (29.04.99) the whole document	1-12
A	FR 2 282 456 A (HOECHST AG) 19 March 1976 (19.03.76) page 2, line 10 – line 28	1,2
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
6. November 2000		30.11.00
Name and mailing address of the ISA/  S.P.T.O.		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 40 16 177 A (HENKEL KGAA) 21 November 1991 (21.11.91) abstract ----	2
A	DE 19 01 500 A (TOMS RIVER CHEMICAL CORP.) 04 September 1969 (04.09.69) the whole document ----	1
A	DE 26 13 425 A (HOECHST AG) 13 October 1977 (13.10.77) the whole document ----	1
A	DE 10 83 459 B (SANDOZ) Example 14 ----	1
A	FR 2 156 250 A (ICI LTD) 25 May 1973 (25.05.73) the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP00/06159

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental sheet ADDITIONAL MATTER PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continued from field I.2

The patent claims concerned, nos. ...1-12..... relate to a disproportionately large number of possible compounds, only a small proportion of which are supported by the description within the meaning of PCT Art. 6 and/or are disclosed in the patent application within the meaning of PCT Art. 5. In the present case, the patent claims lack the appropriate support and the patent application lacks the necessary disclosure to the extent that a meaningful search covering the entire scope of protection sought seems impossible. The search therefore focused on the parts of the patent claims that appear to be supported and disclosed within the above meaning, i.e., those parts relating to compounds containing a nitro- or anthraquinone part.

The applicant is advised that patent claims relating to inventions for which no international search has been produced cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). As a general rule, the EPO in its capacity as the authority entrusted with the task of carrying out an international preliminary examination will not conduct a preliminary examination for subjects in respect of which no search has been provided. This also applies to cases where the patent claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or to cases where the applicant presents new patent claims in the course of the PCT Chapter II procedure.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 00/06159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1569819	A	01-10-1970	LU 51630 A 14-03-1968 AT 279054 B 25-02-1970 BE 701743 A 24-01-1968 BE 701744 A 24-01-1968 DE 1569820 A 05-11-1970 FR 1540423 A FR 1540998 A GB 1199641 A 22-07-1970 LU 54037 A 24-03-1969 LU 54049 A 24-03-1969 NL 131592 C NL 131593 C NL 6710232 A 26-01-1968 NL 6710234 A 26-01-1968 SE 327254 B 17-08-1970 US 3817698 A 18-06-1974 AT 279055 B 25-02-1970 AT 277413 B 29-12-1969
FR 2456764	A	12-12-1980	NONE
WO 9920234	A	29-04-1999	AU 9447398 A 10-05-1999 BR 9806825 A 25-04-2000 CN 1248160 T 22-03-2000 EP 0971682 A 19-01-2000 PL 334230 A 14-02-2000
FR 2282456	A	19-03-1976	DE 2440206 A 04-03-1976 DE 2515997 A 21-10-1976 AR 205582 A 14-05-1976 BE 832686 A 23-02-1976 BR 7505379 A 03-08-1976 CH 606329 A 31-10-1978 GB 1468478 A 30-03-1977 IT 1046427 B 30-06-1980 JP 51047023 A 22-04-1976 NL 7509754 A 24-02-1976
DE 4016177	A	21-11-1991	AT 124252 T 15-07-1995 CS 9101476 A 19-02-1992 DE 59105887 D 03-08-1995 DK 530229 T 06-11-1995 WO 9117739 A 28-11-1991 EP 0530229 A 10-03-1993 ES 2073754 T 16-08-1995 FI 925241 A 18-11-1992 HU 62451 A 28-05-1993 HU 213250 B 28-04-1997 JP 2996724 B 11-01-2000 KR 175948 B 20-03-1999 NO 180566 B 03-02-1997 PL 166189 B 28-04-1995 SK 278595 B 05-11-1997
DE 1901500	A	04-09-1969	US 3821200 A 28-06-1974 BE 726685 A 09-07-1969 CH 30869 A 15-07-1970 CH 501770 B 15-01-1971

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06159

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1901500 A		CS 150969 B FR 2000296 A GB 1223402 A	17-09-1973 05-09-1969 24-02-1971
DE 2613425 A	13-10-1977	NONE	
DE 1083459 B		NONE	
FR 2156250 A	25-05-1973	GB 1392037 A BE 790013 A CH 578600 A DE 2250083 A ES 407541 A IT 968716 B JP 48047529 A NL 7213787 A US 3926946 A	23-04-1975 12-04-1973 13-08-1976 28-06-1973 01-11-1975 20-03-1974 06-07-1973 16-04-1973 16-12-1975

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09B51/00 C09B1/28 C09B1/30 C09B69/00 A61K7/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09B A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 15 69 819 A (L'OREAL) 1. Oktober 1970 (1970-10-01) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, letzter Absatz -Seite 2, Absatz 1; Beispiel 9	1-12
Y	FR 2 456 764 A (OREAL) 12. Dezember 1980 (1980-12-12) Seite 2, Zeile 35 -Seite 3, Zeile 24; Beispiele	1-12
A	WO 99 20234 A (L'OREAL) 29. April 1999 (1999-04-29) das ganze Dokument	1-12
A	FR 2 282 456 A (HOECHST AG) 19. März 1976 (1976-03-19) Seite 2, Zeile 10 - Zeile 28	1,2

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

30. 11. 00

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dauksch, H

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 40 16 177 A (HENKEL KGAA) 21. November 1991 (1991-11-21) Zusammenfassung ----	2
A	DE 19 01 500 A (TOMS RIVER CHEMICAL CORP.) 4. September 1969 (1969-09-04) das ganze Dokument ----	1
A	DE 26 13 425 A (HOECHST AG) 13. Oktober 1977 (1977-10-13) das ganze Dokument ----	1
A	DE 10 83 459 B (SANDOZ) Beispiel 14 ----	1
A	FR 2 156 250 A (ICI LTD) 25. Mai 1973 (1973-05-25) das ganze Dokument -----	1



## Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr.  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,  
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
**siehe Zusatzblatt WEITERE ANGABEN PCT/ISA/210**
3. ☐ Ansprüche Nr.  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkung n hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Die geltenden Patentansprüche ...1-12..... beziehen sich auf eine unverhältnismäßig große Zahl möglicher Verbindungen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Art. 6 PCT auf die Beschreibung stützen und/oder als im Sinne von Art.5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Patentansprüchen die entsprechende Stütze und fehlt der Patentanmeldung die nötige Offenbarung in einem solchen Maße, daß eine sinnvolle Recherche über den gesamten erstrebten Schutzbereich unmöglich erscheint. Daher wurde die Recherche auf die Teile der Patentansprüche gerichtet, welche im o.a. Sinne als gestützt und offenbart erscheinen, nämlich die Teile betreffend, die Verbindungen die einen Nitro- oder Anthrachinoneteil enthalten .

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, daß Patentansprüche, oder Teile von Patentansprüchen, auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, daß die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, daß der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäß Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt.

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die derselben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06159

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1569819 A	01-10-1970	LU 51630 A	14-03-1968
		AT 279054 B	25-02-1970
		BE 701743 A	24-01-1968
		BE 701744 A	24-01-1968
		DE 1569820 A	05-11-1970
		FR 1540423 A	
		FR 1540998 A	
		GB 1199641 A	22-07-1970
		LU 54037 A	24-03-1969
		LU 54049 A	24-03-1969
		NL 131592 C	
		NL 131593 C	
		NL 6710232 A	26-01-1968
		NL 6710234 A	26-01-1968
		SE 327254 B	17-08-1970
		US 3817698 A	18-06-1974
		AT 279055 B	25-02-1970
		AT 277413 B	29-12-1969
FR 2456764 A	12-12-1980	KEINE	
WO 9920234 A	29-04-1999	AU 9447398 A	10-05-1999
		BR 9806825 A	25-04-2000
		CN 1248160 T	22-03-2000
		EP 0971682 A	19-01-2000
		PL 334230 A	14-02-2000
FR 2282456 A	19-03-1976	DE 2440206 A	04-03-1976
		DE 2515997 A	21-10-1976
		AR 205582 A	14-05-1976
		BE 832686 A	23-02-1976
		BR 7505379 A	03-08-1976
		CH 606329 A	31-10-1978
		GB 1468478 A	30-03-1977
		IT 1046427 B	30-06-1980
		JP 51047023 A	22-04-1976
		NL 7509754 A	24-02-1976
DE 4016177 A	21-11-1991	AT 124252 T	15-07-1995
		CS 9101476 A	19-02-1992
		DE 59105887 D	03-08-1995
		DK 530229 T	06-11-1995
		WO 9117739 A	28-11-1991
		EP 0530229 A	10-03-1993
		ES 2073754 T	16-08-1995
		FI 925241 A	18-11-1992
		HU 62451 A	28-05-1993
		HU 213250 B	28-04-1997
		JP 2996724 B	11-01-2000
		KR 175948 B	20-03-1999
		NO 180566 B	03-02-1997
		PL 166189 B	28-04-1995
		SK 278595 B	05-11-1997
DE 1901500 A	04-09-1969	US 3821200 A	28-06-1974
		BE 726685 A	09-07-1969
		CH 30869 A	15-07-1970
		CH 501770 B	15-01-1971

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 1901500 A		CS 150969 B <sup>+</sup> FR 2000296 A GB 1223402 A	17-09-1973 05-09-1969 24-02-1971
DE 2613425 A	13-10-1977	KEINE	
DE 1083459 B		KEINE	
FR 2156250 A	25-05-1973	GB 1392037 A BE 790013 A CH 578600 A DE 2250083 A ES 407541 A IT 968716 B JP 48047529 A NL 7213787 A US 3926946 A	23-04-1975 12-04-1973 13-08-1976 28-06-1973 01-11-1975 20-03-1974 06-07-1973 16-04-1973 16-12-1975